

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES FLUORIERTEN VINYLÄETHERS MIT EINER ESTERGRUPPE

Publication number: DE2708677
Publication date: 1978-08-31
Inventor: YAMABE MASAOKI (JP); MUNAKATA SEIJI (JP);
SAMEJIMA SHUNICHI (JP)
Applicant: ASAHI GLASS CO LTD
Classification:
- **international:** C07C67/00; C07C67/32; C07C69/708; C07C67/00;
C07C69/00; (IPC1-7): C07C69/66; C07C67/00
- **european:** C07C67/00; C07C67/32; C07C69/708
Application number: DE19772708677 19770228
Priority number(s): DE19772708677 19770228

Report a data error here

Abstract not available for DE2708677

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

51

Int. Cl. 2:

C 07 C 69/66

C 07 C 67/00

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**



Behördeneigentum

DE 27 08 677 A 1

11

Offenlegungsschrift **27 08 677**

21

Aktenzeichen:

P 27 08 677.7-42

22

Anmeldetag:

28. 2. 77

23

Offenlegungstag:

31. 8. 78

24

Unionspriorität:

22 23 31

25

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung eines fluorierten Vinyläthers mit einer Estergruppe

26

Anmelder:

Asahi Glass Co. Ltd., Tokio

27

Vertreter:

Wächtershäuser, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

28

Erfinder:

Yamabe, Masaaki, Machida, Tokio;
Munekata, Seiji, Yokohama, Kanagawa; Samejima, Shunichi,
Tokio (Japan)

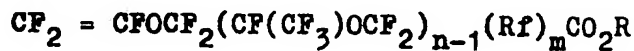
Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

DE 27 08 677 A 1

2708677

P A T E N T A N S P R Ü C H E

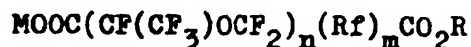
1. Verfahren zur Herstellung eines fluorierten Vinyläthers mit einer Estergruppe der folgenden allgemeinen Formel



wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 5, m eine Zahl von 0 oder 1; Rf eine bifunktionelle C_{1-10} -Perfluorgruppe und R eine Alkylgruppe bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man ein fluoriertes Acylfluorid mit einer Estergruppe der folgenden allgemeinen Formel



mit einem Alkalimetallcarbonat unter Bildung eines Alkalimetallsalzes einer fluorierten Carbonsäure mit einer Estergruppe der folgenden allgemeinen Formel



wobei M ein Alkalimetall bedeutet, umgesetzt und danach das Alkalimetallsalz der fluorierten Carbonsäure mit einer Estergruppe pyrolysiert.

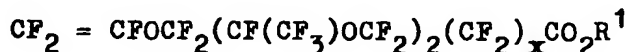
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion des fluorierten Acylfluorids mit einer Estergruppe mit einem Alkalimetallcarbonat bei einer Reaktionstemperatur im Bereich von -30°C bis $+160^\circ\text{C}$ durchgeführt wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die thermische Zersetzung des Alkalimetallsalzes der fluorierten Carbonsäure mit einer Estergruppe bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 350°C durchgeführt wird.

809835/0423

ORIGINAL INSPECTED

BEST AVAILABLE COPY

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion des fluorierten Acylfluorids mit einer Estergruppe mit einem Alkalimetallcarbonat in einem inerten organischen Lösungsmittel durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die thermische Zersetzung des Alkalimetallsalzes der fluorierten Carbonsäure mit einer Estergruppe in einem polaren organischen Lösungsmittel durchgeführt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion des fluorierten Acylfluorids mit einer Estergruppe mit einem Alkalimetallcarbonat bei einer Temperatur im Bereich von 10 zu 130 °C durchgeführt wird und daß die thermische Zersetzung des Alkalimetallsalzes der fluorierten Carbonsäure mit einer Estergruppe bei einer Temperatur im Bereich von 140 bis 300 °C durchgeführt wird.
7. Fluorierter Vinyläther mit einer Estergruppe der folgenden allgemeinen Formel



wobei x eine ganze Zahl von 1 bis 5 und R¹ eine C₁₋₅-Alkylgruppe bedeutet.

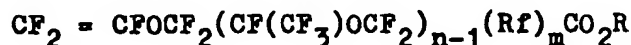
809835/0423

ASAHI GLASS COMPANY LTD., Tokyo, Japan

Verfahren zur Herstellung eines fluorierten
Vinyläthers mit einer Estergruppe

Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur Herstellung eines fluorierten Vinyläthers mit einer Estergruppe gemäß folgender allgemeiner Formel geschaffen



wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 5; m 0 oder 1; Rf eine bifunktionelle C_{1-10} -Perfluorgruppe und R eine Alkylgruppe bedeutet. Dabei wird ein fluoriertes Acylfluorid, welches eine Estergruppe aufweist und die folgende allgemeine Formel hat



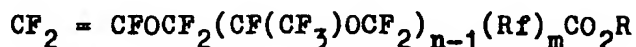
mit einem Alkalimetallcarbonat umgesetzt, wobei das Alkalimetallsalz der fluorierten Carbonsäure, welche eine Estergruppe aufweist und die folgende allgemeine Formel hat



erhalten, wobei M ein Alkalimetall bedeutet. Dieses Alkalimetallsalz der eine Estergruppe aufweisenden fluorierten Carbonsäure wird sodann thermisch zersetzt.

809835/0423

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines fluorierten Vinyläthers mit einer Estergruppe der folgenden allgemeinen Formel



wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 5; m 0 oder 1; Rf eine bifunktionelle C₁₋₁₀-Perfluorgruppe und R eine Alkylgruppe bedeuten.

Die fluorierten Vinyläther sind brauchbar als Monomere zur Herstellung von fluorierten Polymeren. Die fluorierten Vinyläther, welche bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten werden, können als Comonomere zur Bildung von Vernetzungsstellen mit fluorierten Polymeren dienen und als Monomere zur Herstellung von fluorierten Polymeren mit speziellen Funktionen. Diese Produkte können auf den verschiedensten Gebieten eingesetzt werden.

Verfahren zur Herstellung eines fluorierten Vinyläthers mit einer Estergruppe sind in der japanischen Patentanmeldung Nr. 22327/1970 und in dem britischen Patent 1 145 445 beschrieben. Die herkömmlichen Verfahren umfassen die Umsetzung eines Perfluordiacylfluorids mit Hexafluorpropylenoxid unter Bildung von Perfluor[2-methyl-3-oxa-alkan]-diacylfluoriden. In der zweiten Stufe wird das Diacylfluorid mit einem Alkohol, vorzugsweise mit Methanol, verestert, wobei der Diester gebildet wird. Der Diester wird sodann entweder mit einer wasserfreien methanolischen Lösung von Kalium-, Natrium- oder Cäsium-Hydroxid verseift, wobei das Dimetallsalz gebildet wird oder der Diester wird durch Umsetzung mit Wasser in die Disäure umgesetzt, welche nachfolgend mit einer wässrigen Lösung von einem der genannten Hydroxide neutralisiert wird. Sodann wird das Dimetallsalz durch thermische Zersetzung umgewandelt, wobei man das Monometallsalz erhält. Das gebildete

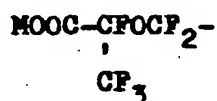
809835/0423

Monometallsalz wird hydrolysiert, wobei die entsprechende fluorierte Vinyläthercarbonsäure erhalten wird. Danach wird das Produkt verestert, wobei der fluorierte Vinyläther mit einer Estergruppe erhalten wird.

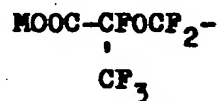
Bei dem herkömmlichen Verfahren sind eine Vielzahl von Reaktionsschritten erforderlich und die Ausbeute bei der thermischen Zersetzung des Dimetallsalzes der Perfluordicarbonsäure ist äußerst gering, z. B. nur etwa 25 %. Für die Anwendung des herkömmlichen Verfahrens im industriellen Maßstab sind viele diffizile Operationen erforderlich.

Es ist bisher kein Verfahren bekannt, nach dem fluorierte Vinyläther mit einer Estergruppe im industriellen Maßstab mit hoher Effizienz erhalten werden können. Die Erfinder haben Möglichkeiten zur Herstellung von fluorierten Vinyläthern mit einer Estergruppe in hoher Ausbeute mit weniger komplizierten Verfahrensschritten untersucht.

Es wurde nun festgestellt, daß fluorierte Verbindungen mit einer Gruppe der Formel



an einem Ende und mit einer Estergruppe der Formel $-\text{CO}_2\text{R}$ am anderen Ende thermisch bei relativ niedriger Temperatur zersetzt werden können, wobei die Gruppe der Formel

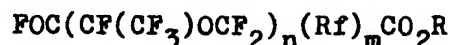


Überraschenderweise in die fluorierte Vinyläthergruppe $(\text{CF}_2-\text{CFOCF}_2-)$ umgewandelt wird, ohne daß die Estergruppe modifiziert wird. Man erhält den fluorierten Vinyläther mit einer Estergruppe in hoher Ausbeute.

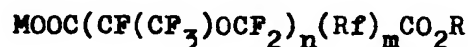
809835/0423

Bisher ist es bekannt gewesen, daß bei Behandlung einer Fluorcarbonylgruppe ($-\text{COF}$) oder einer Estergruppe ($-\text{CO}_2\text{R}$) mit einem Alkalimetallhydroxid, diese Gruppen in ein Alkalimetallsalz der Carbonsäuregruppe ($-\text{COOM}$) umgewandelt werden. Wenn z. B. ein fluoriertes Säurefluorid, welches eine Estergruppe aufweist, und die Formel ($\text{FOC-A-CO}_2\text{R}$), in der A eine bifunktionelle Perfluorgruppe ist, aufweist, mit einem Alkalimetallhydroxid behandelt wird, so wird das Ausgangsmaterial in das Dimetallsalz (MOOC-A-COOM) umgewandelt. Andererseits wurde gefunden, daß bei Behandlung eines fluorierten Säurefluorids mit einer Estergruppe der Formel ($\text{FOC-A-CO}_2\text{R}$), in der R eine bifunktionelle Perfluorgruppe ist, mit einem Alkalimetallcarbonat überraschenderweise nur die Gruppe $-\text{COF}$ in die Gruppe $-\text{COOM}$ umgewandelt wird, ohne daß die Gruppe $-\text{CO}_2\text{R}$ angegriffen wird.

Es wurde festgestellt, daß ein Säurefluorid der folgenden allgemeinen Formel



in ein Alkalimetallsalz der entsprechenden fluorierten Carbonsäure mit einer Estergruppe der folgenden Formel



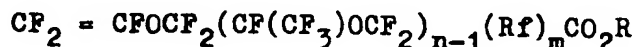
in hoher Ausbeute mit Hilfe eines Alkalimetallcarbonats umgewandelt werden kann. Während herkömmliche Verfahren die fluorierten Vinyläther mit Estergruppe in einer Vielzahl von Reaktionsstufen und in geringer Ausbeute und Effizienz liefern, führt die Pyrolyse der Alkalimetallsalze der fluorierten Carbonsäuren mit einer Estergruppe auf wesentlich einfachere Weise zu dem angestrebten Ziel.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung eines fluorierten Vinyläthers mit einer Estergruppe in hoher Ausbeute bei einfacher Arbeitsweise zu

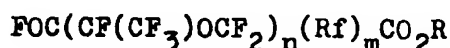
809835/0423

schaffen, welches industriell anwendbar ist.

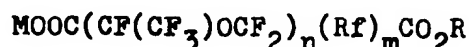
Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur Herstellung eines fluorierten Vinyläthers mit einer Estergruppe der folgenden allgemeinen Formel gelöst



wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 5; m 0 oder 1; Rf eine bifunktionelle C_{1-10} -Perfluorgruppe und R eine Alkylgruppe bedeutet, bei dem man ein fluoriertes Säurefluorid mit einer Estergruppe der folgenden allgemeinen Formel



mit einem Alkalimetallcarbonat umgesetzt, wobei das Alkalimetallsalz der fluorierten Carbonsäure mit einer Estergruppe der folgenden allgemeinen Formel



erhalten wird, wobei M ein Alkalimetallsalz bedeutet, welches sodann thermisch zersetzt wird.

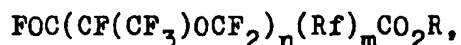
Durch Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die erforderliche Anzahl der Reaktionsstufen wesentlich herabgesetzt werden und die Ausbeute erreicht bei der pyrolytischen Reaktion 70 % und mehr. Das erfindungsgemäße Verfahren zeigt daher wesentliche Vorteile gegenüber dem herkömmlichen Verfahren, insbesondere gegenüber der thermischen Zersetzung des Dimetallsalzes. Somit können die angestrebten Verbindungen in hoher Ausbeute ohne diffizile Verfahrensschritte und mit wenigen Reaktionsstufen gewonnen werden.

Bei der erfindungsgemäßen Pyrolysereaktion ist das als Ausgangsmaterial eingesetzte Alkalimetallsalz fest und die angestrebte Verbindung kann in gasförmigem Zustand abgetrennt werden.

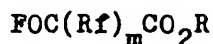
809835/0423

Demgemäß gestaltet sich der Reaktionsablauf und der Abtrennvorgang im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren vorteilhaft. Darüber hinaus kann die Ausbeute bei der Reaktion des fluorierten Acylfluorids mit dem Alkalimetallcarbonat äußerst hoch sein, z. B. über 90 % liegen.

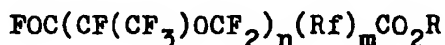
Das fluorierte Acylfluorid der Formel



welches als Ausgangsmaterial eingesetzt wird, kann auf einfache Weise erhalten werden durch Umsetzung eines fluorierten Acylfluorids der Formel

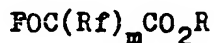


mit Hexafluoropropylenoxid in Anwesenheit eines Alkalimetallfluorids als Katalysator. Somit kann das fluorierte Säurefluorid mit einer Estergruppe der folgenden Formel



als Addukt von n Molen Hexafluoropropylenoxid erhalten werden. In der Formel bedeutet n gewöhnlich eine ganze Zahl von 1 bis 5 und insbesondere 1 bis 2 und Rf eine bifunktionelle C₁₋₁₀-Perfluorgruppe. Bei letzterer Gruppe kann es sich um eine geradkettige oder um eine verzweigt-kettige Gruppe handeln, welche eine oder mehrere Ätherbindungen aufweisen kann. Vorzugsweise gilt m=1 und Rf = bifunktionelle C₁₋₅-Perfluorgruppe (CF_2)₁₋₅). Bei der bifunktionellen Perfluorgruppe handelt es sich vorzugsweise um eine Perfluoralkylgruppe. R bedeutet eine Alkylgruppe, z. B. eine C₁₋₁₀-Alkylgruppe, insbesondere eine C₁₋₅-Alkylgruppe.

Die fluorierten Acylfluoride der Formel



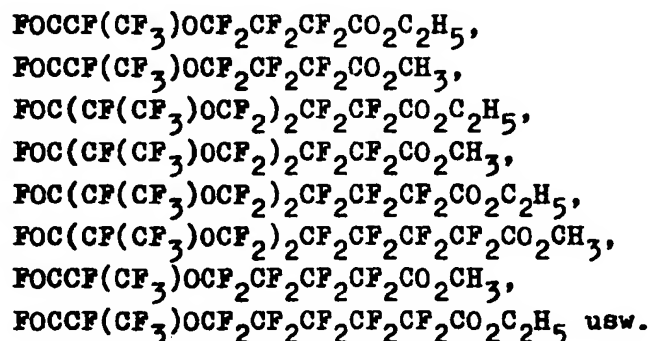
809835/0423

können hergestellt werden durch Umsetzung eines Perfluorlactons mit einem Alkohol. Diese Reaktion ist in der DT-OS 2 65 1531.1 beschrieben.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Umsetzung des fluorierten Acylfluorids, welches eine Estergruppe aufweist und die folgende Formel hat



mit einem Alkalimetallcarbonat als erste Stufe umgesetzt. Geeignete Alkalimetallcarbonate sind Carbonate des Lithiums, Kaliums, Cäsiums und Natriums. Bevorzugt setzt man Kaliumcarbonat oder Natriumcarbonat ein. Geeignete fluorierte Acylfluoride mit einer Estergruppe haben die folgende Formel:



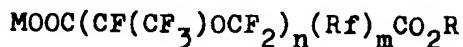
Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann man auch zwei oder mehr fluorierte Acylfluoride mit einer Estergruppe (Ausgangsmaterial) kombinieren, welche verschiedene Werte für n, m, Rf oder R haben. Zum Beispiel ist es möglich, zwei Arten von fluorierten Acylfluoriden (n=1 und n=2) mit einem Alkalimetallcarbonat umzusetzen, wobei $\text{MOOCCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{RfCO}_2\text{R}$ und $\text{MOOC}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2)_2\text{RfCO}_2\text{R}$ gebildet wird. Es ist ferner möglich, zwei oder mehrere Alkalimetallcarbonate zu kombinieren.

Die Reaktion des fluorierten Acylfluorids mit dem Alkalimetallcarbonat (erste Stufe) kann mit oder ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Geeignete Lösungsmittel umfassen Kohlenwasserstoffe, wie Hexan, Heptan, Halogenkohlenwasserstoffe wie

809835/0423

Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Perchloräthylen; Äther, wie Tetrahydrofuran, Mono-, Di-, Tri- oder Tetra-Äthylen-glycoldimethyläther, welche gegen die Gruppe -COF inert sind.

Die Reaktionstemperatur liegt gewöhnlich im Bereich von -30 °C bis +160 °C und vorzugsweise von 10 °C bis 130 °C. Die Menge des Alkalimetallcarbonats beträgt gewöhnlich mehr als 1 Mol und vorzugsweise etwa 1 bis 2 Mole pro Mol des fluorierten Acylfluorids. Wenn die Temperatur zu hoch ist, so kann die Zersetzung des gebildeten Alkalimetallsalzes der fluorierten Carbonsäure induziert werden. Wenn die Temperatur zu gering ist, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit zu langsam. In der ersten Verfahrensstufe wird ein getrocknetes Alkalimetallcarbonat und falls erforderlich ein im wesentlichen wasserfreies Lösungsmittel in den Reaktor gegeben und das fluorierte Acylfluorid wird tropfenweise unter Rühren bei einer vorbestimmten Temperatur hinzugegeben. Es ist ferner möglich, das fluorierte Acylfluorid und das Alkalimetallcarbonat in den Reaktor zu geben und diese Ausgangsstoffe sodann bei einer vorbestimmten Temperatur während einer vorbestimmten Zeitdauer umzusetzen. Gewöhnlich werden nach beendeter Reaktion die Lösungsmittel und die nicht umgesetzten Ausgangsmaterialien unter vermindertem Druck abgezogen und die Feststoffreaktionsprodukte isoliert. Die Reaktionszeit beträgt gewöhnlich 1 bis 30 h und vorzugsweise 3 bis 20 h. Man erhält somit das Alkalimetallsalz der fluorierten Carbonsäure mit einer Estergruppe der folgenden allgemeinen Formel



in der ersten Stufe fast quantitativ.

Das erhaltene Alkalimetallsalz wird in der zweiten Stufe durch Pyrolyse in die angestrebte Verbindung, nämlich den fluorierten Vinyläther mit einer Estergruppe umgewandelt. Das eine Estergruppe aufweisende Alkalimetallsalz der fluorierten Carbonsäure wird zu diesem Zweck abgetrennt und pyrolysiert. Es ist bei

809835/0423

dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich, die in der ersten Stufe anfallende Mischung des Reaktionsprodukts einzusetzen, welche als Nebenprodukt ein Alkalimetallfluorid und das nicht umgesetzte Alkalimetallcarbonat enthält. Dieses Gemisch kann bei der Pyrolyse der zweiten Stufe eingesetzt werden, ohne das Alkalimetallsalz abzutrennen. Die Umwandlung des Alkalimetallsalzes des fluorierten Vinyläthers mit einer Estergruppe in der zweiten Stufe kann leicht durch Pyrolyse des festen Alkalimetallsalzes bei einer vorbestimmten Temperatur erfolgen. Der Pyrolysereaktor kann aus verschiedenen Materialien, z. B. aus Glas, Edelstahl, Nickel, Hastelloy oder dgl. bestehen. Die Temperatur liegt bei der thermischen Zersetzung gewöhnlich im Bereich von 100 bis 350 °C und vorzugsweise im Bereich von 140 bis 300 °C. Die thermische Zersetzung kann unter einem über dem Atmosphärendruck liegenden Druck durchgeführt werden aber auch unter Atmosphärendruck oder unter vermindertem Druck. Um jedoch das als Nebenprodukt gebildete CO₂ aus dem Reaktionssystem zu entfernen, ist es bevorzugt, die Umsetzung unter vermindertem Druck durchzuführen, z. B. bei weniger als 100 mmHg und vorzugsweise weniger als 50 mmHg. Wenn die Temperatur zu hoch ist, so ist die Selektivität der angestrebten Verbindung herabgesetzt. Wenn die Temperatur zu niedrig ist, so ist die Umwandlung des Ausgangsmaterials herabgesetzt. Gewöhnlich ist es bevorzugt, die angestrebte Verbindung rasch aus dem Reaktionssystem herauszudestillieren.

Die Pyrolyse kann in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt werden. Geeignete Lösungsmittel sind Äthylenglycoldimethyläther, wie Diäthylenglycoldimethyläther, Triäthylenglycoldimethyläther, Tetraäthylenglycoldimethyläther; N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid, Kohlenwasserstoffnitrile, N,N-Dialkylamide oder dgl. Dabei handelt es sich um polare Lösungsmittel.

Es ist möglich, den fluorierten Vinyläther zusammen mit einem Inertgas einzutragen, indem man das Inertgas in die thermische Zersetzungszone einleitet. Bei diesem Verfahren ist

809835/0423

es bevorzugt, die Pyrolyse in Abwesenheit einer Protonenquelle wie Wasser durchzuführen, da nicht vernachlässigbare nachteilige Nebenreaktionen durch Anwesenheit von Protonenquellen verursacht werden.

Bei der Pyrolyse wird das Alkalimetallsalz als Ausgangsmaterial in eine Apparatur gegeben, welche mit einem Rührer und einem Heizmantel ausgerüstet ist und unter vermindertem Druck steht. Die Produkte werden in einer Reihe von Fallen zwischen der Apparatur und der Vakuumpumpe gesammelt. Eine auf -78°C gehaltene Falle dient der Isolierung der angestrebten Verbindungen. Ferner wird eine auf -196°C gehaltene Falle vorgesehen. Die Pyrolyse wird bei einer vorbestimmten Temperatur unter einem vorbestimmten Druck während 1 bis 30 und vorzugsweise 1 bis 15 h durchgeführt. Es ist optimal, das Alkalimetallsalz allmählich in den Katalysator einzubringen, welcher auf der vorbestimmten Temperatur gehalten wird, so daß die Pyrolyse stattfindet. Das gebildete Produkt wird in der auf -78°C gehaltenen Kühlfalle gesammelt und unter einem verminderten Druck destilliert. Dabei erhält man den angestrebten fluorierten Vinyläther mit einer Estergruppe.

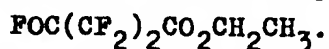
Die bei der Pyrolyse gebildete angestrebte Verbindung, welche aus dem Reaktionssystem unter vermindertem Druck herausdestilliert, kann in der Kühlfalle aufgefangen werden. Die in dem Reaktionssystem verbleibende angestrebte Verbindung kann durch Waschen des Reaktionsgemisches mit Wasser oder dgl. abgetrennt werden.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

809835/0423

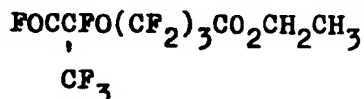
Bezugsbeispiel 1Herstellung von 6-Carboäthoxy-perfluor-2-methyl-3-oxa-hexanoyl-fluorid

In einen 1 l-Autoklaven, welcher mit einem Rührer ausgerüstet ist, gibt man 17,7 g (0,116 Mole) wasserfleies Cäsiumfluoridpulver, 188 g Tetraäthylenglycoldimethyläther und 240 g (1,09 Mole) 3-Carboäthoxy-perfluorpropionylfluorid der Formel



Das Gemisch wird heftig bei einer Reaktionstemperatur von -10°C bis 0°C unter einem Druck von weniger als 1 kg/cm^2 gerührt und 211 g (1,27 Mole) Hexafluorpropylenoxid werden kontinuierlich während 3 h hinzugegeben.

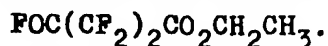
Nach der Reaktion wird das Reaktionsgemisch destilliert, wobei man 240 g der angestrebten Verbindung, nämlich 6-Carboäthoxy-perfluor-2-methyl-3-oxa-hexanoylfluorids der folgenden Formel



erhält (Kp.: etwa $53^\circ\text{C}/15\text{ mmHg}$; Ausbeute: 57 %). 44 g des Ausgangsmaterials, nämlich des 3-Carboäthoxy-perfluorpropionylfluorids werden zurückgewonnen.

Bezugsbeispiel 2Herstellung von 10-Carboäthoxy-perfluor-2,5-dimethyl-3,6-dioxa-nonanoylfluorid

In einen 1 l-Autoklaven, welcher mit einem Rührer ausgerüstet ist, gibt man 7,6 g (0,05 Mole) wasserfreies Cäsiumfluoridpulver, 42 g Tetraäthylenglycoldimethyläther und 220 g (1,0 Mole) 3-Carboäthoxy-perfluorpropionylfluorid der folgenden Formel



Das Gemisch wird heftig bei einer Reaktionstemperatur von -10°C bis 0°C unter einem Druck von etwa 1 kg/cm^2 gerührt

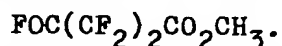
809835/0423

und 380 g (2,2 Mole) Hexafluoropropylenoxid werden kontinuierlich während 6 h hinzugegeben. Nach der Umsetzung wird das Reaktionsgemisch destilliert und man erhält 309 g der angestrebten Verbindung, nämlich 10-Carboäthoxy-perfluor-2,5-dimethyl-3,6-dioxa-nanonoylfluorids (Kp.: etwa 66 °C/8 mmHg; Ausbeute: 56 %).

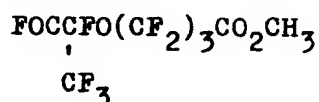
Bezugsbeispiel 3

Herstellung von 6-Carbomethoxy-perfluor-2-methyl-3-oxa-hexanoylfluorid

In einen 1 l-Autoklaven, welcher mit einem Rührer ausgerüstet ist, gibt man 15,2 g (0,1 Mole) wasserfreies Cäsiumfluoridpulver, 70 cm³ Diäthylenglycoldimethyläther, 206 g (1,0 Mole) 3-Carbomethoxy-perfluorpropionylfluorid der Formel



Das Gemisch wird heftig bei einer Reaktionstemperatur von -20 bis -10 °C unter einem Druck von weniger als 1 kg/cm² gerührt und 186 g (1,12 Mole) Hexafluoropropylenoxid werden kontinuierlich während 4 h hinzugegeben. Nach der Umsetzung wird das Reaktionsgemisch destilliert und man erhält 208 g der angestrebten Verbindung, nämlich des 6-Carbomethoxy-perfluor-2-methyl-3-oxa-hexanoylfluorids der Formel



(Kp.: 68 °C/65 mmHg; Ausbeute: 56 %). Es werden 39 g 3-Carbomethoxy-perfluorpropionylfluorid zurückgewonnen.

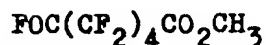
Bezugsbeispiel 4

Herstellung von 9-Carbomethoxy-perfluor-2-methyl-3-oxa-octanoylfluorid

In einen 1 l-Autoklaven, welcher mit einem Rührer ausgerüstet ist, gibt man 15,2 g (0,1 Mole) wasserfreies Cäsiumfluoridpulver und 60 cm³ Diäthylenglycoldimethyläther und

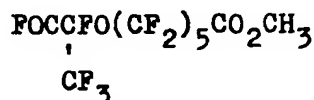
809835/0423

306 g (1,0 Mole) 6-Carbomethoxy-perfluorpentanoylfluorid der Formel



werden hinzugegeben. Das Gemisch wird heftig bei einer Reaktionstemperatur von 0 bis 10 °C unter einem Druck von weniger als 2 kg/cm² gerührt und 186 g (1,12 Mole) Hexafluorpropylenoxid werden kontinuierlich während 2,5 h hinzugegeben.

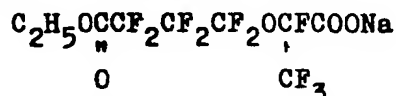
Nach der Reaktion wird das Reaktionsgemisch destilliert und man erhält 401 g der angestrebten Verbindung, nämlich des 9-Carbomethoxy-perfluor-2-methyl-3-oxa-octanoylfluorids der Formel



(Ausbeute: 71 %).

Beispiel 1

In einen mit einem Rückflußkühler, einem Tropftrichter und einem Magnetrührer ausgerüsteten und mit Stickstoffgas gespülten 100 ml-Vierhalskolben gibt man 8,24 g Natriumcarbonat, welches bei 280 °C während 2 h getrocknet wurde und 40 ml wasserfreien Diäthylenglycoldimethyläther. Das Gemisch wird gerührt und 20,0 g 6-Carboäthoxy-perfluor-2-methyl-3-oxa-hexanoylfluorid des Bezugsbeispiels 1 werden tropfenweise bei Zimmertemperatur während 3 h hinzugegeben. Nach dieser Zugabe wird mit dem Rühren noch während 1 h fortgeföhren und der als Lösungsmittel eingesetzte Diäthylenglycoldimethyläther wird abdestilliert. Der Rückstand wird bei 80 °C/3 mmHg während 2 h getrocknet und man erhält 25,2 g einer Feststoffmischung der angestrebten Verbindung der folgenden Formel

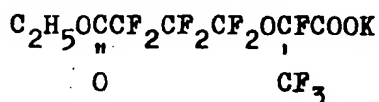


und von Natriumfluorid und Natriumcarbonat. Die Analyse zeigt, daß man 20,3 g der angestrebten Verbindung in einer Ausbeute von 97 % erhält.

809835/0423

Beispiel 2

In einen 1 l-Glasautoklaven, welcher mit Stickstoffgas gespült wurde, gibt man 125 g Kaliumcarbonat, welches während 2 h bei 180 °C getrocknet wurde, sowie 500 ml n-Heptan, welches mit metallischem Natrium vorgetrocknet wurde und 233 g 6-Carboäthoxy-perfluor-2-methyl-3-oxa-hexanoylfluorid. Die Mischung wird gerührt und während 10 h bei 90 °C umgesetzt. Nach der Reaktion wird das n-Heptan bei 50 °C/130 mmHg abdestilliert und der Rückstand wird bei 70 bis 80 °C/3 mmHg während 2 h getrocknet. Man erhält 326 g einer Festmischung der angestrebten Verbindung der Formel



und von Kaliumfluorid und Kaliumcarbonat. Die Analyse zeigt, daß man die angestrebte Verbindung in einer Ausbeute von 98 % erhält.

Beispiel 3

In einem 100 ml-Rundbodenkolben gibt man 21 g der festen angestrebten Verbindung des Beispiels 1. Der Kolben wird mit einer Reihe von Kühlfallen verbunden. Eine Falle wird auf -78 °C gehalten und eine andere Falle wird auf -196 °C gehalten. Daran schließt sich eine Vakuumpumpe an. Die Reaktion wird bei einer Reaktionstemperatur von 170 °C und bei einem Druck von 3 mmHg während 3 h unter Rühren durchgeführt. In der auf -78 °C gehaltenen Falle sammeln sich 14,9 g einer Flüssigkeit an. Die Flüssigkeit wird sorgfältig destilliert. Man erhält 10,1 g Äthyl-perfluor-5-oxa-6-heptenoat.

Beispiel 4

In die Apparatur des Beispiels 3 gibt man 23,0 g des Feststoffgemischs der erhaltenen Verbindung, des Kaliumfluorids und des Kaliumcarbonats, erhalten bei der Reaktion von 17,0 g des Ausgangsmaterials und 8,3 g Kaliumcarbonat. Die Reaktion wird bei

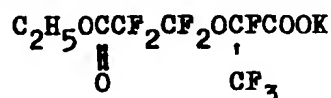
809835/0423

17.

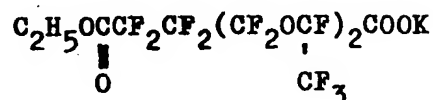
150 bis 155 °C unter einem verminderten Druck von 2 bis 4 mmHg während 3 h unter Rühren durchgeführt. In der auf -78 °C gehaltenen Kühlfalle sammeln sich 13,3 g einer Flüssigkeit an. Die Flüssigkeit wird nach dem Verfahren des Beispiels 3 destilliert und man erhält 9,2 g Äthyl-perfluor-5-oxa-6-heptenoat.

Beispiel 5

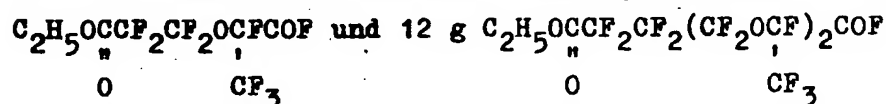
In die Apparatur des Beispiels 3 gibt man 46,5 g einer Feststoffmischung von



und



sowie von Kaliumfluorid und Kaliumcarbonat, welches erhalten wird bei Reaktion eines Säurefluoridgemisches von 28 g



und 19,5 g Kaliumcarbonat. Die Reaktion wird bei einer Reaktionstemperatur von 155 bis 160 °C unter einem verminderten Druck von 2 mmHg während 5 h unter Rühren durchgeführt. In der auf -78 °C gehaltenen Falle werden 30,2 g Flüssigkeit aufgesammelt. Die Flüssigkeit wird sorgfältig destilliert. Man erhält 14,6 g Äthylperfluor-5-oxa-6-heptenoat und 5,4 g Äthyle-perfluor-5,8-dioxa-6-methyl-0-decenoat.

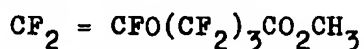
Beispiel 6

In einen mit einem Rückflußkühler und einem Rührer ausgerüsteten 5 l-Reaktor gibt man 740 g wasserfreies Kaliumcarbonat, 3 l Perchloräthylen und 930 g $\text{FOCCF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{CO}_2\text{CH}_3$ und die Reaktion wird bei einer Reaktionstemperatur von 100 bis 105 °C während 5,5 h unter heftigem Rühren durchgeführt bis die Ent-

809835/0423

wicklung von Kohlendioxidgas beendet ist. Nach der Reaktion werden die Feststoffkomponenten durch Filtration abgetrennt und getrocknet. Man erhält 1531 g eines Gemischs von dem Kaliumsalz der Carbonsäure mit einer Estergruppe und KF und K_2CO_3 . Die Menge des Kaliumsalzes der Carbonsäure mit einer Estergruppe in der Feststoffkomponente beträgt 1002 g entsprechend einer Ausbeute von 98 %.

In der Vorrichtung gemäß Beispiel 3 werden 500 g des erhaltenen Gemisches (enthaltend 327 g des Kaliumsalzes der Carbonsäure) bei 230 °C pyrolysiert, wobei man 203 g eines flüssigen Rohpyrolyseproduktes erhält. Die gaschromatographische Analyse zeigt, daß der Gehalt an der angestrebten Verbindung, nämlich dem Vinyläther der Formel



in der Flüssigkeit 138 g beträgt, entsprechend einer Ausbeute von 56 %.

Beispiel 7

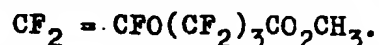
In den Reaktor des Beispiels 6 gibt man 3 l Perchloräthylen, 750 g wasserfreies Kaliumcarbonat und 1350 g $FOCCF(CF_3)O(CF_2)_3CO_2CH_3$, worauf die Reaktion bei der Reaktionstemperatur von 120 °C während 3,5 h unter heftigem Rühren durchgeführt wird. Nach der Reaktion werden 1870 g der Feststoffkomponenten abgetrennt. Die Menge des Kaliumsalzes der Carbonsäure mit einer Estergruppe in der Feststoffkomponente beträgt 1420 g und die Ausbeute beträgt 96 %.

Beispiel 8

In einen mit einem Rührer, einem Feststoffmaterialeinlaß und einem Gasauslaß ausgerüsteten 1 l-Reaktor gibt man 180 g wasserfreies Kaliumfluorid und der Reaktor wird auf 250 °C unter einem verminderten Druck von 3 mmHg aufgeheizt. 50 g der bei Beispiel 7 erhaltenen Feststoffkomponente werden allmählich durch den Einlaß für das Feststoffmaterial in den

809835/0423

Reaktor im Verlauf von 2 h eingetragen. Das Pyrolysenprodukt entweicht durch den Gasauslaß und wird in einer in ein Trockeneis-Aceton-Bad eintauchenden Kühlfalle aufgefangen. Das gebildete Kohlendioxidgas wird in einer Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff aufgefangen. Die Menge der aufgefangenen Flüssigkeit beträgt 26,6 g. Sie enthält 21,1 g des Vinyläthers der Formel



Die Ausbeute des Kaliumsalzes beträgt 74 %.

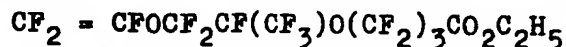
Beispiel 9

In einen mit einem Rückflußkühler und einem Rührer ausgerüsteten 2 l-Reaktor gibt man 445 g (0,78 Mole)

$\text{FOCCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, welches gemäß Bezugsbeispiel 2 hergestellt wurde, sowie 215 g wasserfreies Kaliumfluorid und 860 ml Perchloräthylen. Die Reaktion wird bei einer Reaktionstemperatur von 100 bis 105 °C während 6 h unter heftigem Rühren durchgeführt. Man erhält ein Feststoffgemisch des Kaliumsalzes der Carbonsäure des Esters und von KF und K_2CO_3 . Die Umwandlung beträgt 98,6 %.

In den Reaktor des Beispiels 8 gibt man die gesamte Feststoffmischung, worauf die Pyrolyse bei 210 bis 220 °C während 5,5 h durchgeführt wird, und zwar unter einem Druck von 2 mmHg.

349 g des flüssigen Rohpyrolyseprodukts werden in der mit Trockeneis gekühlten Kühlfalle aufgefangen. Dieses Produkt enthält 339 g des angestrebten Vinyläthers der Formel

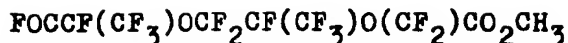


und die Ausbeute beträgt bei der Pyrolyse 90 %. Der Siedepunkt des monomeren Vinyläthers beträgt 85 °C/19 mmHg.

Beispiel 10

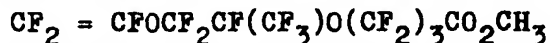
In einen 500 ml-Reaktor, welcher mit einem Rückflußkühler und einem Rührer ausgerüstet ist, gibt man 50 g wasserfreies Kaliumcarbonat, 200 ml n-Heptan und 96 g

809835/0423



werden hinzugegeben, worauf die Reaktion bei einer Reaktionstemperatur von 91 bis 95 °C während 8 h unter heftigem Rühren durchgeführt wird. Nach der Reaktion wird das Reaktionsgemisch abfiltriert und getrocknet. Man erhält 134 g einer weißen Feststoffkomponente. Die Analyse des Produktes zeigt, daß die Feststoffkomponente 100 g des Kaliumsalzes der Carbonsäure enthält. Die Umwandlung beträgt 97 %.

In den Reaktor des Beispiels 8 gibt man alle Feststoffkomponenten, welche erhalten wurden, und die Pyrolyse wird bei 200 bis 210 °C während 3,5 h unter einem verminderten Druck von 4 mmHg durchgeführt. Man erhält 70 g des flüssigen Pyrolyse-
rohprodukts in einer auf Trockeneisttemperatur gehaltenen Kühlfalle. Dieses Produkt enthält 68 g des Vinyläthers der Formel



entsprechend einer Pyrolysen-Ausbeute von 83 %. Der monomere Vinyläther wird durch Destillation gereinigt und in Form einer Fraktion von 59 bis 60 °C/7 mmHg erhalten.

809835/0423

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.